



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0081845
(43) 공개일자 2016년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/14 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/14 (2013.01)
C08G 73/1039 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0190313
(22) 출원일자 2015년12월30일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020140195670 2014년12월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
코오롱인더스트리 주식회사
경기도 과천시 코오롱로 11(별양동)
(72) 발명자
양종원
경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30 (마북동)
정학기
경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30 (마북동)
(74) 대리인
특허법인 해담

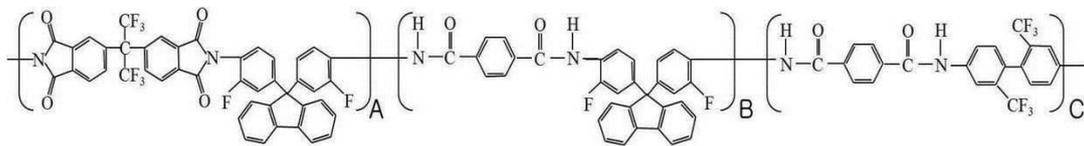
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아마이드-이미드 전구체, 폴리아마이드-이미드 필름 및 이를 포함하는 표시소자**

(57) 요약

본 발명은 디안하이드라이드와 디아민을 포함하는 단량체들이 공중합된 제 1 블록; 방향족 디카르보닐 화합물과 디아민을 포함하는 단량체들이 공중합된 제 2 블록; 및 방향족 디카르보닐 화합물과 방향족 디아민을 포함하는 단량체들이 공중합된 제 3 블록을 분자구조내에 포함하며, 상기 제 1 블록을 형성하는 디안하이드라이드는 2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA)를 포함하는 것이고, 상기 제 1 블록 및 제 2 블록을 형성하는 디아민은 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오로렌(FFDA)를 포함하는 것임을 특징으로 하는 폴리아마이드-이미드 전구체에 관한 것이며, 이를 이미드화 한 폴리아마이드-이미드, 폴리아마이드-이미드 필름 및 상기 필름을 포함하는 영상표시소자에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08G 73/1078 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

G02F 1/133723 (2013.01)

C08J 2379/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

디안하이드라이드와 디아민을 포함하는 단량체들이 공중합된 제 1 블록;

방향족 디카르보닐 화합물과 디아민을 포함하는 단량체들이 공중합된 제 2 블록; 및

방향족 디카르보닐 화합물과 방향족 디아민을 포함하는 단량체들이 공중합된 제 3 블록을 분자구조내에 포함하며,

상기 제 1 블록을 형성하는 디안하이드라이드는 2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA)를 포함하는 것이고, 상기 제 1 블록 및 제 2 블록을 형성하는 디아민은 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오로렌(FFDA)를 포함하는 것임을 특징으로 하는 폴리아마이드-이미드 전구체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 블록 및 제 3 블록을 형성하는 방향족 디카르보닐 화합물은 테레프탈로일 클로라이드(p-Terephthaloyl chloride, TPC), 테레프탈릭 엑시드(Terephthalic acid), 이소프탈로일 디클로라이드(Iso-phthaloyl dichloride) 및 4,4'-벤조일 디클로라이드(4,4'-benzoyl chloride)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드-이미드 전구체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 제 3 블록을 형성하는 방향족 디아민은 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판(HFBAPP), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술폰(BAPS), 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)술폰(BAPSM), 4,4'-디아미노디페닐술폰(4DDS), 3,3'-디아미노디페닐술폰(3DDS), 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐 프로판(6HMDA), 4,4'-디아미노디페닐프로판(6HDA), 4,4'-디아미노디페닐메탄(MDA), 4,4'-디아미노디페닐술폰피드(4,4'-Thiodianiline), 4,4'-디아미노디페닐디에틸실란(4,4'-diaminodiphenyl diethylsilane), 4,4'-디아미노디페닐실란(4,4'-DDS), 4,4'-디아미노디페닐N-메틸아민(4,4'-diaminodiphenyl N-methyl amine), 4,4'-디아미노디페닐N-페닐아민(4,4'-diaminodiphenyl N-phenylamine), 1,3-디아미노벤젠(m-PDA), 1,2-디아미노벤젠(o-PDA), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-ODA), 3,3'-옥시디아닐린(3,3'-ODA), 2,4-옥시디아닐린(2,4'-ODA), 3,4'-옥시디아닐린(3,4'-ODA), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R), 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(APB), 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐(M-Tolidine) 및 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐(BAPB)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드-이미드 전구체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 블록 및 제 2 블록은 그 합이 전체 블록 공중합체 총 100몰에 대해 30 내지 80 몰%로 포함되는 것임을 특징으로 하는 폴리아마이드-이미드 전구체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 블록과 제 2 블록은 몰비가 8 : 2 내지 2 : 8 인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드-이미드 전구체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 폴리아마이드-이미드 전구체를 이미드화시킨 구조를 갖는 폴리아마이드-이미드 수지.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 폴리아마이드-이미드 전구체를 이미드화하여 제조한 폴리아마이드-이미드 필름.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 TE(Transeverse Elictric)-TM(Transverse magnetic)으로 정의되는 복굴절(n)이 0.030 이하인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드-이미드 필름.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 필름 두께 10 내지 50 μ m를 기준으로 열변형해석법(TMA-Method)에 의해 50 내지 250 $^{\circ}$ C에서 2회 반복하여 측정된 선형 열팽창 계수(CTE)가 60ppm/ $^{\circ}$ C 이하인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드-이미드 필름.

청구항 10

제 7 항에 있어서, 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 필름 두께 10 내지 50 μ m를 기준으로 550nm에서 측정된 투과도가 88% 이상이며, 황색도가 5이하인 것을특징으로 하는 폴리아마이드-이미드 필름.

청구항 11

제 7 항에 있어서, 상기 폴리아미드 필름은 ASTM D882(필름 두께 10 내지 50 μ m)를 기준으로 측정된 파단신율이 5% 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드-이미드 필름.

청구항 12

제 7 항의 폴리아미드 필름을 포함하는 영상 표시소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리아마이드-이미드 전구체와 이를 이미드화한 폴리아마이드-이미드 필름, 그리고 상기 폴리아마이드-이미드 필름을 포함하는 표시소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 폴리아미드(PI) 필름은 폴리아미드 수지를 필름화한 것으로, 폴리아미드 수지는 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 용액 중합하여 폴리아믹산 유도체를 제조한 후, 고온에서 폐환 탈수시켜 이미드화하여 제조되는 고내열 수지를 일컫는다. 이와 같은 폴리아미드 필름은 뛰어난 기계

적, 내열성, 전기절연성을 가지고 있기 때문에 반도체의 절연막, TFT-LCD의 전극 보호막 플렉시블 인쇄 배선 회로용 기판 등의 전자재료에 광범위한 분야에서 사용되고 있다.

[0005] 그러나 폴리이미드 수지는 보통 높은 방향족 고리 밀도로 인하여 갈색 및 황색으로 착색되어 있어 가시광선 영역에서의 투과도가 낮고 노란색 계열의 색을 나타낸다. 이에 따라, 광투과율이 저하되고, 큰 복굴절률을 나타내어 광학부재로 사용하기에는 곤란한 점이 있다.

[0007] 이러한 한계를 해결하기 위하여 단량체 및 용매를 정제하여 중합하는 방법이 기존에 시도된 바 있었으나, 투과율 개선은 크지 않았다. 이에 대해, 미국특허 제5053480호는 방향족 디안하이드라이드 대신 지방족 고리계 디안하이드라이드 성분을 사용하는 방법을 이용하여, 용액상이나 필름화 하였을 때의 투명도 및 색상을 개선하기도 하였다. 그러나 이는 정제방법에 비해 향상된 효과였을 뿐, 궁극적으로 투과도를 개선하기에는 한계가 있어 높은 투과도는 달성하지 못하였고, 오히려 열적 및 기계적 저하를 가져오는 결과를 보였다.

[0009] 또한, 미국특허 제4595548호, 제4603061호, 제4645824, 제4895972호, 제5218083호, 제5093453호, 제5218077호, 제5367046호, 제5338826호, 제5986036호, 제6232428호 및 대한민국 특허공개공보 제2003-0009437호를 통해 $-CF_3$ 등의 치환기를 갖거나, $-O-$, $-SO_2-$, CH_2- 등의 연결기에 의해 p-위치가 아닌 m-위치로 연결된 굽은 구조의 방향족 디안하이드라이드 이무수물과 방향족 디아민 단량체를 사용하여, 열적 특성이 크게 저하되지 않는 한도에서 투과도 및 색상의 투명도를 향상시킨 신규 구조의 폴리이미드가 개시되기도 하였다. 그러나 이 역시, 기계적 특성, 내열성, 복굴절 측면에서 한계가 발생하여, OLED, TFT-LCD, 플렉시블 디스플레이 등의 표시소자 소재로 사용하기에는 부족한 것으로 확인되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이에 본 발명을 통해 복굴절률이 낮고 무색투명하면서도 기계적 특성 및 내열성이 우수한 필름을 형성하기 위한 폴리아마이드-이미드 전구체를 제공하고자 한다. 아울러, 상기 폴리아마이드-이미드 전구체를 이미드화 하여 제조한 폴리아마이드-이미드 필름 및 이를 포함하는 영상 표시소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 바람직한 제 1 구현예는 디안하이드라이드와 디아민을 포함하는 단량체들이 공중합된 제 1 블록; 방향족 디카르보닐 화합물과 디아민을 포함하는 단량체들이 공중합된 제 2 블록; 및 방향족 디카르보닐 화합물과 방향족 디아민을 포함하는 단량체들이 공중합된 제 3 블록을 분자구조내에 포함하는 폴리아마이드-이미드 전구체이다. 단, 여기서 상기 제 1 블록을 형성하는 디안하이드라이드는 2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA)를 포함하고, 상기 제 1 블록 및 제 2 블록을 형성하는 디아민은 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오로렌(FFDA)를 포함한다.

[0014] 또한, 본 발명의 바람직한 제 2 구현예는 상기 제 1 구현예의 폴리아마이드-이미드 전구체를 이미드화시킨 구조를 갖는 폴리아마이드-이미드 수지이며, 제 3 구현예는 상기 제 1 구현예의 폴리아마이드-이미드 전구체를 이미드화하여 제조된 폴리아마이드-이미드 필름이다.

[0015] 나아가, 본 발명의 바람직한 제 4 구현예는 상기 제 3 구현예의 폴리아마이드-이미드 필름을 포함하는 영상 표시소자이다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 폴리아마이드-이미드 전구체는 이미드화 할 경우 복굴절률이 낮고 무색투명하면서도 기계적 특성 및 내열성이 우수한 필름 또는 막을 형성할 수 있다. 특히, 본 발명의 폴리아마이드-이미드 필름은 반도체 절연막, TFT-LCD 절연막, 패시베이션막, 액정배향막, 광통신용 재료, 태양전지용 보호막, 플렉시블 디스플레이 기판 등의 다양한 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1 은 본 발명의 폴리아마이드-이미드 전구체를 이미드화 시킨 일례로, 6FDA와 FFDA가 중합된 제 1 블록(A), TPC와 FFDA가 중합된 제 2 블록(B) 및 TPC와 TFBD가 중합된 제 3 블록(C)를 포함하는 폴리아마이드-이미드의 분자 구조를 나타낸 분자 구조식이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 디안하이드라이드와 디아민을 포함하는 단량체들이 공중합된 제 1 블록; 방향족 디카르보닐 화합물과 디아민을 포함하는 단량체들이 공중합된 제 2 블록; 및 방향족 디카르보닐 화합물과 방향족 디아민을 포함하는 단량체들이 공중합된 제 3 블록을 분자구조내에 포함하는 폴리아마이드-이미드 전구체를 제공한다. 단, 여기서 상기 제 1 블록을 형성하는 디안하이드라이드는 2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA)를 포함하고, 상기 제 1 블록 및 제 2 블록을 형성하는 디아민은 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오로렌(FFDA)를 포함한다.

[0022] 보다 구체적으로 본 발명은 2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA)를 포함하는 디안하이드라이드; 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오로렌(FFDA)를 포함하는 디아민이 공중합된 제 1 블록; 방향족 디카르보닐 화합물과 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오로렌(FFDA)를 포함하는 디아민이 공중합된 제 2 블록; 및 방향족 디카르보닐 화합물과 방향족 디아민이 공중합된 제 3 블록을 분자구조 내에 포함하는 폴리아마이드-이미드 전구체를 제공하는 것이다.

[0024] 본 발명의 폴리아마이드-이미드 전구체는 영상표시소자의 기판 또는 보호층 등의 용도로 필름화되었을 때, 광학 특성은 물론 열적, 기계적 특성이 우수할 수 있도록, 이미드 결합을 포함하는 제 1 블록과 아미드 결합을 포함하는 제 2 블록 및 제 3 블록이 분자 구조내에 동시에 존재하도록 중합한 것이다. 즉, 통상 이미드 구조로만 이루어진 경우 부족할 수 있는 기계적 물성을 아미드결합 구조를 갖는 제 2 블록 및 제 3 블록을 통해 확보함으로써, 최종적으로 열적 안정성, 기계적 물성, 낮은 복굴절률 및 광학 특성을 균형있게 개선시킬 수 있는 것이다.

[0026] 특히, 본 발명에서는 제 1 블록을 형성하는 디안하이드라이드로서 6FDA를 사용함으로써, 복굴절 향상 및 내열성을 확보할 수 있으며, 무엇보다도 제 1 블록과 제 2 블록을 형성하는 디아민으로서 분자구조내에 벌크한 결합구조의 벤젠 고리를 포함하는 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오로렌(FFDA)를 사용함으로써, 제 2 블록 및 제 3 블록에 도입되는 방향족 디카르보닐 화합물에 의한 광학적 특성 저하를 효과적으로 방지할 수 있다.

[0028] 이때, 본 발명에서 상기 제 1 블록과 제 2 블록은 황색도와 복굴절 개선을 위하여 합이 전체 블록 공중합체 총 100몰에 대해 20 내지 80 몰%가 되도록 포함되는 것이 바람직하며, 기계적 물성 저하 방지 측면에서 40 내지 60 몰%가 되도록 포함되는 것이 보다 바람직할 수 있다. 제 1 블록과 제 2 블록의 합이 20몰% 미만으로 포함될 경우, 상대적으로 제 3 블록의 몰 비율이 높아지므로 기계적 특성은 향상될 수 있으나 내열성 및 투과도 저하는 물론 황색도 등의 광학 특성이 급격히 저하될 수 있고, 제 1 블록과 제 2 블록의 합이 80몰%를 초과할 경우 기계적 특성 개선이 미미하여 디스플레이 제조 공정시, 뒤튤럼 현상 및 찢어지는 현상이 발생할 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명에서 상기 제 1 블록과 제 2 블록은 몰비가 2 : 8 내지 8 : 2 인 것이 바람직하다. 만약 제 1 블록의 함량이 상기 범위에 미치지 못할 경우, 열적 안정성 및 기계적 물성은 향상될 수 있으나, 황색도나 투과도

등 광학 특성은 저하되고 복굴절 특성 높아져 광학용 소자로 적용되기에는 부적합할 수 있다. 반면, 제 2 블록의 함량이 상기 범위에 미치지 못할 경우, 열적 안정성 및 기계적 특성의 개선 효과가 기대에 미치지 못할 수 있다.

[0032] 본 발명에서 상기 제 2 블록 및 제 3 블록을 형성하는 방향족 디카르보닐 화합물로는 테레프탈로일 클로라이드(p-Terephthaloyl chloride, TPC), 테레프탈릭 엑시드(Terephthalic acid), 이소프탈로일 디클로라이드(Iso-phthaloyl dichloride) 및 4,4'-벤조일 디클로라이드(4,4'-benzoyl chloride)로 구성된 군에서 선택된 1 종 이상인 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 테레프탈로일 클로라이드(p-Terephthaloyl chloride, TPC) 및 이소프탈로일 디클로라이드(Iso-phthaloyl dichloride) 중 선택된 1 종 이상인 것을 사용할 수 있다.

[0034] 또, 상기 제 3 블록을 형성하는 방향족 디아민으로는 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판(HFBAPP), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술폰(BAPS), 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)술폰(BAPSM), 4,4'-디아미노디페닐술폰(4DDS), 3,3'-디아미노디페닐술폰(3DDS), 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐 프로판)(6HMDA), 4,4'-디아미노디페닐프로판(6HDA), 4,4'-디아미노디페닐메탄(MDA), 4,4'-디아미노디페닐술폰피드(4,4'-Thiodianiline), 4,4'-디아미노디페닐디에틸실란(4,4'-diaminodiphenyl diethylsilane), 4,4'-디아미노디페닐실란(4,4'-DDS), 4,4'-디아미노디페닐N-메틸아민(4,4'-diaminodiphenyl N-methyl amine), 4,4'-디아미노디페닐N-페닐아민(4,4'-diaminodiphenyl N-phenylamine), 1,3-디아미노벤젠(m-PDA), 1,2-디아미노벤젠(o-PDA), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-ODA), 3,3'-옥시디아닐린(3,3'-ODA), 2,4-옥시디아닐린(2,4'-ODA), 3,4'-옥시디아닐린(3,4'-ODA), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R), 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(APB), 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐(M-Tolidine) 및 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐(BAPB)로 구성된 군에서 선택된 1 종 이상의 유연기를 갖는 디아민을 사용할 수 있다.

[0036] 본 발명에서 상기 제 3 블록을 형성하는 방향족 디아민은 상기 제 1 블록 및 제 2 블록을 형성하는 디아민인 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오로렌(FFDA)과 구별되는 것일 수 있다. 만약, 제 3 블록에도 FFDA가 포함된다면 제 2 블록과 구조가 동일해질 수 있어 3 성분 구조에 따른 충분한 기계적 물성이 발현되기 어려울 수 있다. 또한, 마찬가지로 제 1 및 제 2 블록에 상기 제 3 블록을 형성하는 방향족 디아민이 FFDA와 대체될 경우 포함시킨다면 마찬가지로 제 2 블록과 제 3 블록의 구조가 같아지기 때문에 광학성의 저하 및 복굴절의 상승을 가져올 수 있다. 즉, 제 1 및 제 2 블록에는 벌크(bulk)한 구조의 벤젠고리를 포함하는 Cardo계 디아민인 FFDA가 포함되는 것이 바람직하며, 제 3 블록에는 기계적 물성을 확보하기 위해 상기의 방향족 디아민을 사용하는 것이 바람직하다.

[0037]

[0038] 아울러, 분자 구조내에 방향족 디카르보닐 화합물로부터 유도된 구조가 포함되어 있을 경우, 높은 열 안정성과 기계적 물성을 구현하기에는 용이할 수 있으나, 분자 구조내의 벤젠링에 의해 복굴절이 높게 나타날 수 있다. 이에 본 발명에서 상기 제 3 블록을 형성하는 방향족 디아민은 분자구조에 유연기가 도입된 것을 사용하는 것이 방향족 디카르보닐 화합물에 의한 복굴절 저하를 방지하기 위한 측면에서 보다 바람직할 수 있다. 특히, 유연기의 길이가 길고, 치환기의 위치가 meta 위치에 있는 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)술폰(BAPSM), 4,4'-디아미노디페닐술폰(4DDS) 및 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판(HFBAPP) 중 선택된 1 종 이상의 방향족 디아민인 것이 우수한 복굴절을 구현에 유리할 수 있다.

[0040] 상기 단량체를 중합하여 2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA)를 포함하는 디안하이드라이드; 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오로렌(FFDA)를 포함하는 디아민이 공중합된 제 1 블록; 방향족 디카르보닐 화합물과 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오로렌(FFDA)를 포함하는 디아민이 공중합된 제 2 블록; 및 방향족 디카르보닐 화합물과 방향족 디아민이 공중합된 제 3 블록을 분자구조 내에 포함하는 본 발명의 폴리이미드-이미드 전구체는 약 20 ~ 25 중량%의 고형분 농도범위에서 GPC(Gel Permeation Chromatography)로 측정된 중량평균 분자량이 60,000 내지 70,000 이며, 점도가 400ps 내지 600ps인 것이 바람직하다.

- [0042] 한편, 본 발명은 상기 폴리아마이드-이미드 전구체를 탈수폐환 즉, 이미드화시킨 구조를 갖는 폴리아마이드-이미드 수지 내지 이미드화하여 제조된 폴리아마이드-이미드 필름을 제공할 수도 있다. 이때, 상기 폴리아마이드-이미드 전구체를 이용하여 폴리아마이드-이미드 수지나 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하기 위해서는 다음과 같은 이미드화 단계를 거칠 수 있다.
- [0044] 먼저 상술한 본 발명의 조건을 만족하는 <디아하이드라이드 및 방향족 디카르보닐 화합물>과 <디아민 및 방향족 디아민>을 전체 단량체 몰비 기준 1 : 1의 당량비로 공중합시켜 폴리아마이드-이미드 전구체 용액을 제조한다. 이때, 중합반응 조건은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 -10 내지 80℃에서 2 내지 48시간 동안 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 분위기에서 수행할 수 있다.
- [0046] 이때, 상기 단량체들의 용액 중합반응을 위해 용매를 사용할 수 있고, 상기 용매로는 공지된 반응 용매라면 이에 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 디에틸아세테이트 등에서 선택된 하나 이상의 극성용매를 사용할 수 있다. 이외에도 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름 등과 같은 저비점 용액 또는 γ -부티로락톤 등과 같은 저흡수성 용매를 사용할 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 용매의 함량의 경우도 특별히 한정되지는 않으나, 적절한 폴리아마이드-이미드 전구체 용액의 분자량과 점도를 얻기 위하여 용매의 함량은 전체 폴리아마이드-이미드 전구체 용액의 50 내지 95중량%가 바람직하고, 70 내지 90중량%인 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [0050] 이어서 수득된 폴리아마이드-이미드 전구체 용액은 공지된 이미드화법으로 적절하게 선택하여 이미드화할 수 있고, 그 일 예로는 열이미드화법, 화학이미드화법, 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하여 적용할 수 있다.
- [0052] 상기 화학이미드화법은 폴리아마이드-이미드 전구체 용액에 아세트산 무수물 등의 산무수물로 대표되는 탈수제와 이소퀴놀린, β -피콜린, 피리딘 등의 3급 아민류 등으로 대표되는 이미드화 촉매를 투입하여 반응시키는 방법이고, 열이미드화법은 폴리아마이드-이미드 전구체 용액을 40 내지 300℃의 온도범위에서 서서히 승온시키며 1 내지 8시간 가열하여 반응시키는 방법이다.
- [0054] 본 발명에서는 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하는 일례로 열이미드화법과 화학이미드화법이 병용된 복합 이미드화법을 적용할 수 있다. 여기서 복합 이미드화법은 보다 구체적으로, 폴리아마이드-아미드 전구체 용액에 탈수제 및 이미드화 촉매를 투입하여 지지체상에 캐스팅한 후, 80 내지 200℃ 바람직하게는 100 내지 180℃에서 가열하여 탈수제 및 이미드화 촉매를 활성화하고, 부분적으로 경화 및 건조한 후에 200 내지 400℃에서 5 내지 400초간 가열하는 일련의 과정으로 수행될 수 있다.
- [0056] 또한, 본 발명에서는 수득된 폴리아마이드-이미드 전구체 용액을 이미드화한 후, 이미드화한 용액을 제 2 용매에 투입하고 침전, 여과 및 건조하여 폴리아마이드-이미드 수지의 고형분을 수득하고, 수득된 폴리아마이드-이미드수지 고형분을 다시 제 1 용매에 용해시켜 제막함으로써 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하는 것도 가능하다. 상기 폴리아마이드-이미드 수지 고형분을 여과한 후 건조하는 조건은 제 2 용매의 끓는점을 고려하여 온도는 50 내지 120℃, 시간은 3 내지 24 시간인 것이 바람직하며, 제막 공정은 캐스팅하여 40 내지 400℃의 온도범위에서 서서히 승온시키면서 1분 내지 8시간 가열하여 수행될 수 있다.
- [0058] 또, 상기 제 1 용매로는 폴리아마이드-이미드 전구체 용액 중합시 사용한 용매와 동일한 용매를 사용할 수

있고, 상기 제 2 용매로는 폴리아마이드-이미드 수지의 고형분을 수득하기 위하여 제 1 용매보다 극성이 낮은 용매 즉, 물, 알코올류, 에테르류 및 케톤류 중 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 이때, 상기 제 2 용매의 함량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 폴리아마이드-이미드 전구체 용액의 중량에 대해 5 내지 20중량배인 것이 바람직하다.

[0060] 본 발명에서는 필름 내에 남아 있는 열 이력 및 잔류 응력을 해소하기 위해 얻어진 폴리아마이드-이미드 필름을 한번 더 열처리할 수 있다. 이때, 추가 열처리공정의 온도는 300 내지 500℃가 바람직하며, 열처리 시간은 1분 내지 3시간이 바람직하고, 열처리를 마친 필름의 잔류 휘발성분은 5%이하이며, 바람직하게는 3%이하일 수 있다. 이로써, 열처리된 필름은 최종적으로 열적 특성이 매우 안정적으로 나타나게 되는 것이다.

[0062] 본 발명에서 상기 폴리아마이드-이미드 필름의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 5 내지 100 μ m의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 9 내지 15 μ m인 것이 좋다.

[0064] 본 발명에 따른 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 필름 두께 10 내지 50 μ m를 기준으로 TE(Transverse Elictric)-TM(Transverse magnetic)으로 정의되는 복굴절(n)이 0.030 이하이고, 550nm에서 측정된 투과도가 88% 이상이며, 황색도가 5이하인 광학특성을 나타내므로 디스플레이의 기판 또는 보호층 등의 광학 소자로서 유용하게 이용될 수 있다.

[0066] 또한, 본 발명에 따른 폴리아마이드 필름은 이며, 필름 두께 10 내지 50 μ m를 기준으로 열변형해석법(TMA-Method)에 의해 50 내지 250℃에서 2회 반복하여 측정된 선형 열팽창 계수(CTE)가 60ppm/℃ 이하이고, ASTM D882를 기준으로 측정된 파단신율이 5% 이상이므로 디스플레이 제작시 가혹한 공정온도 또는 급격한 온도 변화에도 휘어지거나 변형이 쉽게 일어나지 않으므로 우수한 수율을 나타낼 수 있다.

[0068] 나아가 본 발명은 진술한 폴리아마이드 필름을 포함함으로써 광학적 특성과 물리적 특성이 동시에 우수하며 제조 수율이 높은 영상 표시소자를 제공할 수 있다.

[0070] **실시예**

[0071] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0073] **실시예 1**

[0074] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 398.628g을 채운 후에 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오로렌(FFDA) 49.207g(0.128mol)을 용해하였다. 그 후, 2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA) 10.247g(0.032mol)을 넣고 2시간 반응시키고, 비스 트리플루오로메틸벤지딘(TFDB) 10.247g(0.032mol)을 넣었다. 그 후 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 25.987g(0.128mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 120poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0075] 반응이 종료된 후 수득된 용액을 스테인레스판에 도포한 후, 10~20 μ m로 캐스팅하고 80℃의 열풍으로 20분, 120℃에서 20분, 300℃에서 등온 10분 열풍으로 건조한 후, 서서히 냉각해 판으로부터 분리하여 두께가 20 μ m인 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0077] **실시예 2**

[0078] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 386.301g을 채운 후에 FFDA 30.754g(0.08mol)을 용해하였다. 그 후, 6FDA 14.216g(0.032mol)을 넣고 2시간 반응시키고, TFDB 25.618g(0.08mol)을 넣었다. 그 후 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 25.987g(0.128mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 640poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0079] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0081] **실시예 3**

[0082] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 401.714g을 채운 후에 FFDA 19.606g(0.051mol)을 용해하였다. 그 후, 6FDA 15.105g(0.034mol)을 넣고 2시간 반응시키고, TFDB 38.107g(0.119mol)을 넣었다. 그 후 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 27.611g(0.136mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 1100poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0083] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0085] **실시예 4**

[0086] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 390.410g을 채운 후에 FFDA 36.905g(0.096mol)을 용해하였다. 그 후, 6FDA 14.216g(0.032mol)을 넣고 2시간 반응시키고, TFDB 20.495g(0.064mol)을 넣었다. 그 후 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 25.987g(0.128mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 610poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0087] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0089] **실시예 5**

[0090] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 405.849g을 채운 후에 FFDA 36.905g(0.096mol)을 용해하였다. 그 후, 6FDA 21.324g(0.048mol)을 넣고 2시간 반응시키고, TFDB 20.495g(0.064mol)을 넣었다. 그 후 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 22.738g(0.112mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 590poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0091] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0093] **실시예 6**

[0094] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 394.957g을 채운 후에 FFDA 34.599g(0.09mol)을 용해하였다. 그 후, 6FDA 26.655g(0.06mol)을 넣고 2시간 반응시키고, TFDB 12.914g(0.06mol)을 넣었다. 그 후 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 18.272g(0.09mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 550poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0095] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0097] **실시예 7**

[0098] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 398.288g을 채운 후에 FFDA 31.139g(0.081mol)을 용해하였다. 그 후, 6FDA 23.99g(0.054mol)을 넣고 2시간 반응시키고, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판(HFBAPP) 27.999g(0.054mol)을 넣었다. 그 후 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 16.445g(0.081mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 420poise인 폴리아미이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0099] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0101] **비교예 1**

[0102] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 338.101g을 채운 후에 FFDA 39.212g(0.102mol)을 용해하였다. 그 후, 용액의 온도를 상온으로 유지한 후 6FDA 45.314g(0.102mol)을 넣고 18시간 반응하여 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 120poise인 폴리아미이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0103] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0105] **비교예 2**

[0106] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 399.466g을 채운 후에 FFDA 65.353g(0.17mol)을 용해하였다. 그 후 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 34.513g(0.17mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 150poise인 폴리아미이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0107] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0109] **비교예 3**

[0110] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 397.530g을 채운 후에 TFDB 41.630g(0.13mol)을 용해하였다. 그 후, 용액의 온도를 상온으로 유지한 후 6FDA 57.753g(0.13mol)을 넣고 18시간 반응하여 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 1750poise인 폴리아미이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0111] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0113] **비교예 4**

[0114] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 397.670g을 채운 후에 TFDB 60.844g(0.19mol)을 용해하였다. 그 후 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 38.574g(0.19mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 2100poise인 폴리아미이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0115] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0117] **비교예 5**

[0118] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 388.660g을 채운 후에 FFDA 9.611g(0.025mol)을 용해하였다. 그 후 용액의 온도를 상온으로 유지한 후 TFDB 32.023g(0.1mol)을 넣고 2시간 뒤에 6FDA 55.531g(0.125mol)을 넣었다. 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 1100poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0119] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0121] **비교예 6**

[0122] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 398.290g을 채운 후에 FFDA 24.027g(0.0625mol)을 용해하였다. 그 후 용액의 온도를 상온으로 유지한 후 TFDB 20.014g(0.0625mol)을 넣고 2시간 뒤에 6FDA 55.531g(0.125mol)을 넣었다. 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 550poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0123] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0125] **비교예 7**

[0126] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 407.920g을 채운 후에 FFDA 38.443g(0.1mol)을 용해하였다. 그 후 용액의 온도를 상온으로 유지한 후 TFDB 8.006g(0.025mol)을 넣고 2시간 뒤에 6FDA 55.531g(0.125mol)을 넣었다. 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 110poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0127] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0129] **비교예8**

[0130] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 438.887g을 채운 후에 FFDA 26.141g(0.068mol)을 용해하였다. 그 후, 6FDA 30.209g(0.068mol)을 넣고 2시간 반응시키고, TFDB 32.663g(0.102mol)을 넣었다. 그 후 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 20.708g(0.102mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 920poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0131] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0133] **비교예9**

[0134] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 421.425g을 채운 후에 TFDB 54.439g(0.17mol)을 용해하였다. 그 후, 6FDA 30.209g(0.068mol)을 넣고 2시간 반응시키고, 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 20.708g(0.102mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 710poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0135] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0137] **비교예10**

[0138] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 465.081g을 채운 후에 FFDA 65.353g(0.17mol)을 용해하였다. 그 후, 6FDA 30.209g(0.068mol)을 넣고 2시간 반응시키고, 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 20.708g(0.102mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 220poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0139] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0141] **비교예11**

[0142] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 417.187g을 채운 후에 FFDA 29.217g(0.076mol)을 용해하였고, 온도를 유지한 채 TFDB 36.506g(0.114mol)을 용해하였다. 그 후, 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 38.574g(0.190mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 530poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0143] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0145] **비교예12**

[0146] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 420.722g을 채운 후에 TFDB 46.113g(0.144mol)을 용해하였다. 그 후, 6FDA 15.993g(0.036mol)을 넣고 2시간 반응시키고, FFDA 13.839g(0.036mol)을 넣었다. 그 후 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 29.235g(0.144mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 325poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0147] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0149] **비교예13**

[0150] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 450.566g을 채운 후에 FFDA 58.433g(0.152mol)을 용해하였다. 그 후, BPDA 11.180g(0.038mol)을 넣고 6시간 반응시키고, TFDB 12.169g(0.038mol)을 넣었다. 그 후 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지한 후 TPC 30.859g(0.152mol)을 넣은 후 저온상태에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온상태로 승온하여 18시간 반응하였고, 그 결과 고형분의 농도가 20 중량%이고, 점도가 280poise인 폴리아마이드-아미드 전구체 용액을 수득하였다.

[0151] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미이드-이미드 필름을 제조하였다.

[0153] **<측정예>**

[0154] 상기 실시예 및 비교예로 제조된 폴리아미이드-이미드 필름을 하기의 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1 및 2에 나타내었다.

[0155] (1) 점도: Brookfield 점도계(RVDV-II+P)를 이용하여 25rpm에서 6번 또는 7번, scandal을 사용하여 50rpm에서 2회 측정하여 평균값을 측정하였다.

[0156] (2) 투과도 측정: UV분광계(코티카 미놀타 CM-3700d)를 이용하여 550nm에서 투과도를 3번 측정 하여 평균값을 표 1에 기재하였다.

[0157] (3) 황색도(Y.I.) 측정: UV분광계 (Konita Minolta, CM-3700d)를 이용하여 ASTM E313규격으로 황색도를 측정하였다.

[0158] (4) 복굴절 측정: 복굴절 분석기(Prism Coupler, Sairon SPA4000)를 이용하여 532nm에서 TE(Transverse Elictric)모드와 TM(Transverse magnetic)모드에서 각각 3회씩 측정하여 평균값을 측정하였고, (TE 모드)-(TM 모드)를 복굴절 값으로 반영하였다.

[0159] (5) 열팽창 계수(CTE) 측정: TMA(TA Instrument사, Q400)을 이용하여 TMA- Method에 따라 2번에 걸쳐 50~250에 서의 선형 열팽창 계수를 측정하였다. 시편의 크기는 4mm×24mm, 하중은 0.02N으로 승온 속도는 10/min으로 하였다. 이때, 필름을 제막하고 열처리를 통하여 필름 내에 잔류 응력이 남아 있을 수 있기 때문에 첫 번째 작동 (Run)으로 잔류응력을 완전히 제거 후, 두 번째 값을 실측정치로 제시하였다.

[0160] (6) 파단신율 (Elongation at break)(%) 측정: Instron사의 5967을 사용하여 ASTM-D882의 기준에 맞추어 측정 하였다. 시편의 크기는 15mm×100mm, Load cell 1KN, Tension rate를 10mm/min으로 측정하였다.

표 1

구분	성분 ¹⁾	물비	A / B / C ²⁾	점도 (poise)	550nm 투과도 (%)	Y.I.
실시예1	(FFDA:TFDB):(6FDA:TPC)	(8:2):(2:8)	0.2/0.6/0.2	120	90.00	1.65
실시예2	(FFDA:TFDB):(6FDA:TPC)	(5:5):(2:8)	0.2/0.3/0.5	640	90.70	1.35
실시예3	(FFDA:TFDB):(6FDA:TPC)	(3:7):(2:8)	0.2/0.1/0.7	1100	88.70	3.46
실시예4	(FFDA:TFDB):(6FDA:TPC)	(6:4):(2:8)	0.2/0.4/0.4	610	90.65	1.41
실시예5	(FFDA:TFDB):(6FDA:TPC)	(6:4):(3:7)	0.3/0.3/0.4	590	90.72	1.52
실시예6	(FFDA:TFDB):(6FDA:TPC)	(6:4):(4:6)	0.4/0.2/0.4	550	90.68	1.48
실시예7	(FFDA:HFBAPP): (6FDA:TPC)	(6:4):(4:6)	0.4/0.2/0.4	420	90.20	1.62
비교예1	FFDA:6FDA	10:10	1 / 0 / 0	120	89.79	1.09
비교예2	FFDA:TPC	10:10	0 / 1 / 0	150	88.65	0.98
비교예3	TFDB:6FDA	10:10	1 / 0 / 0	1750	90.34	1.37
비교예4	TFDB:TPC	10:10	0 / 0 / 1	2100	76.87	23.9
비교예5	(FFDA:TFDB):6FDA	(2:8):10	1 / 0 / 0	1100	90.97	1.09
비교예6	(FFDA:TFDB):6FDA	(5:5):10	1 / 0 / 0	550	90.75	0.73
비교예7	(FFDA:TFDB):6FDA	(8:2):10	1 / 0 / 0	110	90.24	0.74
비교예8	(FFDA:TFDB):(6FDA:TPC)	(4:6):(4:6)	0.4/0/0.6	920	88.53	3.52
비교예9	TFDB:6FDA:TPC	10:4:6	0.4/0/0.6	710	89.21	3.07
비교예10	FFDA:6FDA:TPC	10:4:6	0.4/0.6/0	220	90.11	1.78
비교예11	FFDA:TFDB:TPC	4:6:10	0/0.4/0.6	530	88.72	3.34
비교예12	(TFDB:FFDA):(6FDA:TPC)	(8:2):(2:8)	0.2/0.6/0.2	325	90.17	2.03
비교예13	(FFDA:TFDB):(BPDA:TPC)	(8:2):(2:8)	0.2/0.6/0.2	280	87.11	5.17

[0163] 1) 동일한 단량체인 경우 기재순서가 투입순서에 해당됨.

[0164] 2) A = 제 1 블록, B = 제 2 블록, C = 제 3 블록

표 2

구분	Prism Coupler			선선형열팽창계수 (ppm/°C)	파단신율 (%)
	TE(transverse electric) 모드	TM(transverse magnetic) 모드	복굴절		
실시예1	1.6609	1.6436	0.0173	50.91	3.92%
실시예2	1.6494	1.6304	0.0190	34.40	5.31%
실시예3	1.6551	1.6223	0.0328	36.68	5.02%
실시예4	1.6482	1.6300	0.0182	37.12	5.11%
실시예5	1.6517	1.6364	0.0153	39.99	4.98%
실시예6	1.6544	1.6395	0.0149	40.37	5.03%
실시예7	1.6714	1.6583	0.0121	44.50	6.11%

비교예1	1.6090	1.6014	0.0076	62.22	3.40%
비교예2	1.6958	1.6811	0.0147	47.25	4.01%
비교예3	1.5604	1.5520	0.0084	54.04	3.84%
비교예4	1.6621	1.5461	0.1160	28.81	6.29%
비교예5	1.5757	1.5593	0.0164	63.28	3.38%
비교예6	1.5769	1.5663	0.0106	63.76	2.61%
비교예7	1.6086	1.5998	0.0088	66.70	2.58%
비교예8	1.6581	1.6109	0.0472	31.21	5.41%
비교예9	1.6614	1.6189	0.0425	34.37	4.99%
비교예10	1.6522	1.6430	0.0092	61.78	3.22%
비교예11	1.6417	1.5999	0.0418	33.42	4.52%
비교예12	1.6618	1.6490	0.0128	59.43	3.28%
비교예13	1.5432	1.5195	0.0237	42.17	4.78%

[0167] 상기 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 7은 통상의 폴리이미드 기관인 비교예 1, 3, 및 5 내지 7와 동등 수준의 투과도, 황색도 및 복굴절을 가지면서도 열팽창계수는 낮아 광학적 특성과 내열도가 우수하고, 동시에 파단신율은 폴리아마이드인 비교예 2 및 4와 동등 수준 이상으로 나타나 기계적 물성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 실시예 7과 같이 유연기의 길이가 긴 디아민인 HFBAPP를 첨가한 경우는 복굴절과 파단신율이 보다 개선됨을 확인할 수 있었다.

[0169] 또한, 비교예 8 및 9와 같이 FFDA와 방향족 디카르보닐 화합물이 공중합된 제 2 블록이 분자 구조내에 포함되지 않을 경우, 광학적 특성의 한계(투과도 하락 및 복굴절 차이값의 상승)가 있었고, 비교예 10 및 11과 같이 제 1 블록이나 제 2 블록이 형성되지 않는 경우, 형성되지 않는 블록의 경우에 따라 내열성(비교예10) 혹은 복굴절성(비교예 11)이 저하되었다. 아울러 제 1 블록 및 제 2 블록을 형성하는 디아민으로 FFDA가 포함되지 않을 경우엔 비교예 12와 같이 내열특성이 충분하지 않았고, 제 1 블록을 형성하는 디안하이드라이드로 GFDA가 포함되지 않을 경우엔 비교예 13과 같이 황색도의 값이 바람직하지 못한 것으로 나타났다.

도면

도면1

